

PHOTOOXIDATION-REACTIVE FIBER-REINFORCED PLASTIC MOLDED PRODUCT

Patent number: JP10245439
Publication date: 1998-09-14
Inventor: YOKOHAMA KINPEI; OGAWA ATSUSHI
Applicant: MASUDA TAZAEMON; OGAWA ATSUSHI
Classification:
- **International:** (IPC1-7): C08J5/10; C08K3/22; C08K7/02; C08L101/00
- **European:**
Application number: JP19970048163 19970303
Priority number(s): JP19970048163 19970303

Report a data error here

Abstract of JP10245439

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an FRP molded product that can remove hazardous substances and bad smell in the surroundings and can be readily disposed. **SOLUTION:** This FRP molded product is prepared by molding a mixture of 100 pts.wt. of the FRP feedstock with 5-10 pts.wt. of a semiconductor having photocatalytic action to decompose organic substances under irradiation with light. The semiconductor is preferably an activated multiple oxide that is prepared by supporting 1/10,000-5/10,000, based on the semiconductor, of platinum on an oxide mixture of 3-20wt.% of titanium oxide and 97-80wt.% of silicon oxide.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平10-245439

(43)公開日 平成10年(1998) 9月14日

(51)Int.Cl.⁶

識別記号

F I

C 0 8 J 5/10

C 0 8 J 5/10

C 0 8 K 3/22

C 0 8 K 3/22

7/02

7/02

C 0 8 L 101/00

C 0 8 L 101/00

審査請求 有 請求項の数3 O L (全 4 頁)

(21)出願番号

特願平9-48163

(22)出願日

平成9年(1997) 3月3日

(71)出願人 595149900

増田 太左衛門

福井県武生市家久町74-16

(71)出願人 597029859

小川 敦司

三重県四日市市垂坂町864番地の9

(72)発明者 横濱 金平

三重県鈴鹿市長太旭町4丁目6-20-705

(72)発明者 小川 敦司

三重県四日市市垂坂町864番地の9

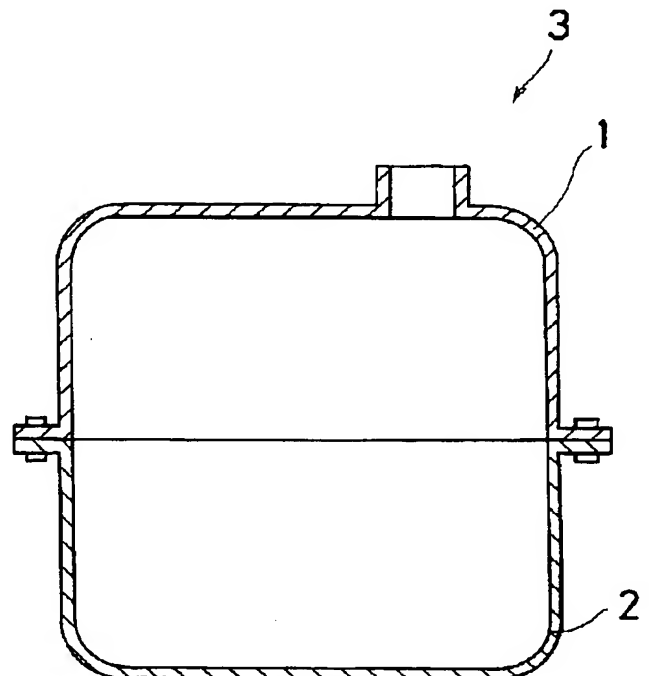
(74)代理人 弁理士 西教 圭一郎 (外2名)

(54)【発明の名称】 光酸化反応性を有する繊維強化プラスチック成形品

(57)【要約】

【課題】 周辺にある有害物質や悪臭を除去し、また廃棄処理の容易なFRP成形品を提供する。

【解決手段】 光の照射下で有機物質の分解を行う光触媒作用を有する半導体をFRP原料100重量部に対し、5～10重量部混合したFRP成形品。なお前記半導体は、酸化チタン3～20%と酸化ケイ素97～80%と、これらに1万分の1～1万分の5の白金を担持させた活性複合酸化物が好ましい。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】 光の照射下で有機物質の分解を行う光触媒作用を有する半導体を、繊維強化プラスチック原料 100 重量部に対し、3～10 重量部混合し、成形加工することを特徴とする光酸化反応性を有する繊維強化プラスチック成形品。

【請求項 2】 前記半導体が酸化チタン 3～20 重量%と酸化ケイ素 97～80 重量%とを含む複合酸化物に、該複合酸化物の 1 万分の 1～1 万分の 5 の白金を担持させた活性複合酸化物であることを特徴とする請求項 1 記載の光酸化反応性を有する繊維強化プラスチック成形品。

【請求項 3】 前記活性複合酸化物の粒径が $500 \text{ \AA} \sim 20 \mu\text{m}$ であることを特徴とする請求項 1 記載の光酸化反応性を有する繊維強化プラスチック成形品。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、光酸化反応性を有する繊維強化プラスチック成形品に関する。

【0002】

【従来の技術】繊維強化プラスチック (Fiber Reinforced Plastics, 以下 FRP と略称する) は、繊維の有する力学的特性と合成樹脂の有する化学的性質とを併せ持ち、高級な金属材料に代わって、航空機、自動車、鉄道車両、船舶、建築材料、液体容器などに広く用いられている。

【0003】しかし FRP は、成形加工されてから相当期間、ごく微量ではあるが有害物質が発生し、悪臭が生じる。また FRP 成形品が不要になり、廃棄されるときは処理困難な廃棄物となって、環境を汚染する。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、有害物質や悪臭を除去し、また廃棄処理の容易な FRP 成形品を提供することである。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明は、光の照射下で有機物質の分解を行う光触媒作用を有する半導体を、繊維強化プラスチック原料 100 重量部に対し、3～10 重量部混合し、成形加工することを特徴とする光酸化反応性を有する繊維強化プラスチック成形品である。本発明に従えば、 TiO_2 、 SiO_2 、 ZnO 、 SrTiO_3 、 CdS 、 GaP 、 InP 、 GaAs 、 BaTiO_3 、 K_2NbO_3 、 Fe_2O_3 、 Ta_2O_5 、 WO_3 、 SnO_2 、 Bi_2O_3 、 NiO 、 Cu_2O 、 SiC 、 MOS_2 、 InPb 、 RuO_2 および CeO_2 から成るグループの少なくとも 1 種に微量の Pt、Rh、Nb、Cu および Sn から成る少なくとも 1 種を添加した公知の光触媒作用を有する半導体を、FRP 原料に混合して成形加工した FRP 成形品は、光の作用によって酸化性物質を放出し、FRP 成形品から発生する有害物質や悪臭成分を酸化分

解する。また本発明の FRP 成形品は、酸化性物質を放出するので廃棄処理がしやすく、環境に対する影響が少ない。光触媒作用を有する半導体の FRP 原料への混合量は、FRP 成形品の用途によって異なるが、FRP 原料 100 重量部に対し、3 重量部以下では効果がなく、10 重量部以上混合すると FRP としての性質が劣化するおそれがある。

【0006】また本発明は、前記半導体が酸化チタン 3～20 重量%と酸化ケイ素 97～80 重量%とを含む複合酸化物に、該複合酸化物の 1 万分の 1～1 万分の 5 の白金を担持させた活性複合酸化物であることを特徴とする。本発明に従えば、酸化チタンと酸化ケイ素とを含む複合酸化物に微量の白金を担持させた活性複合酸化物は、前記半導体中で特に光に対する反応性がよく、FRP に使用した場合の作用が著しい。これは光の照射によって酸化チタン内の電子が白金上に移り、白金上で還元反応が起り、酸化チタンに残った正孔で酸化反応が起るためと考えられる。この酸化還元反応によって FRP 成形品から発生する有害物質や悪臭成分だけでなく、FRP 近くの有害物質が分解され、さらに抗菌性を発揮する。したがって本発明の FRP 成形品で囲まれた空間、たとえば航空機、自動車、鉄道車両、船舶内の空気が浄化され、本発明の FRP 成形品の液体容器、たとえば浄水タンク内は無菌状態に保持され、浄化槽内の廃液が処理される。複合酸化物中の酸化チタンと酸化ケイ素との混合割合は、本発明者らが実験で求めたものである。酸化チタン 100% の単独酸化物でもよいが、このものは得がたく、少しの不純物 (酸化ケイ素) によってもその作用は低下し、酸化チタン 50% 付近で最低となり、それ以下の割合の酸化チタンのとき、その作用は上昇する。また複合酸化物に担持される白金の量は、微量でよいが 1 万分の 1 未満では、前記電子移動が起らない。また白金が高価であるので、1 万分の 5 以上の担持は経済的でない。

【0007】また本発明は、前記活性複合酸化物の粒径が $500 \text{ \AA} \sim 20 \mu\text{m}$ であることを特徴とする。本発明に従えば、FRP 原料に混合される活性複合酸化物の粒径は、 $500 \text{ \AA} \sim 20 \mu\text{m}$ 、好ましくは $500 \text{ \AA} \sim 1 \mu\text{m}$ である。活性複合酸化物の粒径は小さい程よいが、これを 500 \AA 未満とするためには粉碎に多くの動力を要するので好ましくない。また FRP 原料と均一に混合することを考えて粒径の上限が決められる。

【0008】

【発明の実施の形態】以下、実施の形態によって、本発明をより詳細に説明する。

【0009】(1) 複合酸化物の調整

原料として市販の塩化チタン TiCl_4 とエトキシルケイ素 $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_4\text{Si}$ を所定の組成割合になるように混合し、希アンモニア水で加水分解を行う。生じた沈殿 (チタンとケイ素との水酸化物) を濾過、水洗、乾燥

し、空气中で約1000℃で焼成して、表1に示すチタン-ケイ素複合酸化物の粉末を得た。これを塩化白金塩酸溶液に浸漬して、白金を複合酸化物に担持させ、活性複合酸化物の粉末を得た。この活性複合酸化物の一定量を一定の径のガラス管に充填し、これにプロピレンと水蒸気とを1:1のモル比で混合したガスを流して、活性複合酸化物のチタン原子1モル当りの酸化還元反応率を、反応後のプロピレンとプロパンの比から求め、これを純酸化チタンと比較して、表1に示す。

【0010】

【表1】

| TiO ₂ :SiO ₂ | 活性度 |
|------------------------------------|------|
| 100:0 | 1.00 |
| 90:10 | 0.36 |
| 50:50 | 0.17 |
| 20:80 | 0.61 |
| 10:90 | 2.32 |
| 8:92 | 6.12 |
| 0:100 | 0 |

【0011】なお、活性複合酸化物の還元性によって、プロピレンの一部は、プロパンに還元され、またその酸化性によってプロピレンの一部は炭酸ガスと水となる。

【0012】表1から明らかなように酸化チタン単独に白金を担持させたものは、活性度は高いが、これに少量の酸化ケイ素が混ざると活性度が著しく低下する。酸化チタンと酸化ケイ素が1:1の付近で活性度は最も低下し、酸化ケイ素の比を増すとまた活性が増すことが分かる。さらに酸化ケイ素の割合が97%を超えると、活性度は急激に低下し、酸化ケイ素単独では活性度は零となる。

【0013】白金が担持されないまたは担持量が1万分の1未満の複合酸化物も、活性度は表1と大略同じであるが、酸化の程度が不完全でCO₂まで酸化されずアルデヒドやケトンを生じる。環境中の有害物が分解除去される場合に、アルデヒドやケトンを生じることは好ましくない。

【0014】前記の結果から複合酸化物中の酸化チタンと酸化ケイ素との割合は3:97~20:80であり、白金が複合酸化物に対し、1万分の1~5に担持されているものが、本発明の活性複合酸化物として用いられる。

【0015】なお、複合酸化物の製造方法としては、前記共沈法の他に化学混合法、混練法などがあり、これらによって調整されるものであってもよい。また活性複合酸化物の代わりに、光の照射下で有機物質の分解を行う光触媒作用を行う前記半導体を用いてもよい。

【0016】(2) FRP原料の調整

FRPは、ガラス繊維、炭素繊維、有機繊維などの繊維をポリエステル樹脂、エポキシ樹脂、フェノール樹脂などの熱硬化性合成樹脂に分散させ、これを板状に積層成形したものである。熱硬化性合成樹脂には、硬化剤、安定剤、着色剤などの副資材が添加され、加熱によって硬化成形される。また中空の槽類は、成形品にフランジを設け、フランジで2つ以上の成形品を組合わせ、接着剤、ボルトなどで固定する。

【0017】本発明のFRP原料は、前記副資材の一部として(1)で調整した活性複合酸化物を加える。すなわちポリエステル樹脂粉末に硬化剤(架橋剤)としてエチレンモノマを加えた熱硬化性合成樹脂を準備した。

(1)の方法によって酸化チタン5%と酸化ケイ素95%との複合酸化物に、その1万分の2の白金を担持させ、粉碎して粒径を500Å~10μmの範囲の活性複合酸化物を得た。熱硬化性合成樹脂100重量部に、活性複合酸化物7重量部を混ぜて熱硬化性合成樹脂原料をガラス繊維に含浸させ、FRP原料とした。

【0018】(3) 浄化槽の製作

(2)で得たFRP原料を成形し、図1に示す浄化槽上部1と浄化槽下部2とを得、これをボルトで組立て内容積約2m³の浄化槽3を製作した。同様の形状の浄化槽を活性複合酸化物を混合しない従来のFRP原料で製造した。これらの浄化槽に浄化すべき原水を入れ、一昼夜放置したときの水の分析結果を表2に示す。

【0019】

【表2】

| 分 析 項 目 | 原水 | 本発明の 浄化槽 | 従来の 浄化槽 |
|----------------------|--------------------|-------------|------------|
| 水素イオン濃度 (pH)(20℃) | 7.3 | 7.6 | 5.8~8.6 |
| 生物学的酸素要求量(BOD)(mg/l) | 190 | 5.0 | 20 |
| 化学的酸素要求量 (COD)(mg/l) | 91 | 14 | 30 |
| 浮遊物質 (SS)(mg/l) | 150 | 1未満 | 50 |
| 大腸菌群数 (個/ml) | 28×10 ⁴ | 30未満 | 3,000 |
| 全窒素含有量 (mg/l) | 39 | 38 | 38 |
| 全リン含有量 (mg/l) | 4.7 | 3.8 | 4.0 |

【0020】表2から本発明の浄化槽は、従来の浄化槽に比べてBOD、浮遊物質、大腸菌群数が減少していることが判る。特にBODを10mg/l以下にすることができ、この量はそのまま河川に放流しても影響の少ないものである。

【0021】(4) 浄化空間の製作

(2) で得たFRP原料を成形し、自動車内を想定した約1m³の空間Aを製造した。また活性複合酸化物を混合しない従来のFRP原料で同形の空間Bを製造した。空間A内ではFRP特有の臭いもなく、また空間内でタバコ1本分の煙を発生させたが、このタバコ臭は1時間後にはほとんど感じないくらいになった。これに対し空間B内では、FRP特有の臭いが約1週間あり、また空間内で発生したタバコの煙による臭いは、数時間保持された。

【0022】(5) その他

本発明のFRPで製造した上水タンクでは、その中に貯留される上水中の微量の有機物が分解されるので、消毒用の塩素と有機物が化合してできるとされている有害な

トリハロメタンなどがなく、塩素臭のない水が得られる。

【0023】酸化チタンは、医薬品、化粧品、食品添加物として承認されているもので、上水タンクに用いても問題はない。酸化ケイ素は、陶磁器として古くから用いられており、特に問題はない。

【0024】

【発明の効果】以上のように本発明によれば、FRP原料に光触媒作用を有する半導体、特に活性複合酸化物を混合してFRP成形品を製造することによって、FRP特有の臭いをなくすとともに、FRP成形品の近傍にある悪臭物質や細菌を除去することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】光酸化反応性を有するFRPで製造された浄化槽3の断面図である。

【符号の説明】

- 1 浄化槽上部
- 2 浄化槽下部
- 3 浄化槽

【図1】

